



TITLE:

# 化成品の選択的製造を目指したバイオマスの多段水熱分解法に関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

村中, 陽介

---

CITATION:

村中, 陽介. 化成品の選択的製造を目指したバイオマスの多段水熱分解法に関する研究. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18954>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	村中 陽介
論文題目	化成品の選択的製造を目指したバイオマスの多段水熱分解法に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>石油資源リスク、地球温暖化問題から、再生可能資源のバイオマスの積極的な利用が求められている。これには、これまでのエネルギー利用だけでなく、化学製品へ変換利用していくスキームを構築するための技術開発が必要である。本論文は、バイオマスの各成分を損なうことなく工業的に見合う速度と選択率で目的生成物を得るための前処理、熱化学変換法の開発を目的とした研究の成果を纏めたもので、1～5章、緒論、総括から構成されている。</p> <p>まず、緒論では、バイオマスの化成品利用の意義、バイオマス利用技術の現状と課題を整理し、化成品への熱化学変換に必要な研究要素を纏め研究目的を明確にしている。</p> <p>第1章では、バイオマスの主成分であるセルロースに対して過酸化水素水を用いて酸化改質を行い、改質後の試料に水熱処理を行うことで有機酸やヒドロキシメチルフurfural（HMF）などの選択的製造を試みている。種々検討の結果、200℃ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>酸化改質/240℃水熱分解する方法を提案し、セルロースあるいは木質バイオマスから有用化成品のヒドロキシメチルフurfural、furfuralをそれぞれ12～15%（液中選択率25%以上）の高収率で得られることを見出している。</p> <p>第2章では、セルロースに酸を用いた水熱処理を施すことで、DOEで選定されたTop Value Added Chemicalsの一つであるレブリン酸の選択的製造を検討している。セルロースは比較的分解されやすい非晶部と分解耐性の高い結晶部を有しているため、結晶部に関しても分解が促進されるような処理を施すため、セルロース - 酸の間の物質移動の促進を意図した前処理として、高濃度の酸を用いて室温付近でセルロースの溶解を行い、そののち希酸水熱処理を施すことでレブリン酸生成の条件の緩和及び選択率の向上を図る新手法を提案している。いくつかの酸により検討した結果、リン酸前処理することで、選択的にレブリン酸へと転換され、最大収率40.1%に達することを示し、本法の有用性を確認している。また、木材からの製紙工程において得られるアルカリパルプに対して直接行い、製紙業との連携を見据えた酸による多段処理法の適用可能性にも言及している。</p> <p>第3章では、糖を出発原料に設定し、レブリン酸生成過程で中間化合物として生成するヒドロキシメチルフurfural（HMF）を高収率で得るための反応場、触媒の開発を実施し</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	村中 陽介
<p>ている。生成を、糖を原料として行った。HMFはフルクトースの分子内脱水によって得られる。この分子内脱水はブレンステッド酸の存在下で促進されるが、HMFもまたブレンステッド酸の存在下で容易にレブリン酸及びギ酸へと水和してしまい、中間生成物のHMFで回収するのは難しい。ここでは、それを実現する手段として、生成したHMFを即時に油相へと抽出する二相系反応を提案している。一方、グルコース、セルロースなどを原料とした場合は一旦フルクトースへの異性化を経る必要があり、ルイス酸が必須となるが、そののち加水分解でHMFが生成するため、ブレンステッド酸も必要である。以上の課題を解決する方法として、ルイス酸点を有する金属を担持させたイオン交換樹脂を固体酸触媒として導入することで糖類からのHMFへの二相系接触分解を図っている。この結果、170 °C、60 minの条件で、53.2 %の高収率を実現し、開発触媒、反応システムの有効性を明らかにしている。</p> <p>第4章では、イオン液体のバイオマス溶解性能に着目し、スギ及びセルロースをイオン液体中に溶解させた後、水熱処理、あるいは水熱酸処理によってセルロース構成ユニットであるグルコース、あるいはレブリン酸に転換することを検討している。その結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムフォスフォネート処理によって可溶化したセルロース水溶液を水熱処理することで、150 °C、1 hというこれまでにない低温かつ短時間で91.0 %を還元糖へ、220 °Cでの水熱酸処理では60.7 %の高収率でレブリン酸へ転換することに成功し、セルロース溶解の効果を確認している。</p> <p>第5章では、セルロースと並んで分解が困難とされる成分であるリグニンに対して、湿潤状態でも行える前処理を経た有価物への転換を検討した。木質バイオマスを220 °Cのアセトン水溶液で抽出したリグニン溶液を300 °Cで水熱分解して低分子化する方法を提案し、リグニンの大半を分子量1000以下の低軟化点を有する成分へと転換できることを見出した。得られた成分は、リグニン樹脂として均一硬化されることを確認し、本法の有効性を明らかにしている。</p> <p>最後の総括では、本論文で得られた成果を要約するとともに、今後の展望について纏めている。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、バイオマスの各成分を損なうことなく工業的に見合う速度と選択率で目的生成物を得るための前処理、熱化学変換法の開発を目的とした研究の成果を纏めたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. バイオマスを200 ℃  $\text{H}_2\text{O}_2$ 酸化改質/240 ℃水熱分解する方法を提案し、セルロースあるいは木質バイオマスから有用化成品のヒドロキシルメチルフルフラール、フルフラールをそれぞれ12～15 % (液中選択率25 %以上) の高収率で得られることを見出した。
2. 強固な結晶構造のセルロースを、各種酸による穏和な条件下での構造緩和を経たのち、200 ℃程度で水熱分解する多段処理方法を提案し、リン酸前処理の場合、選択的にレブリン酸へと転換され、最大収率40.1 %に達することを示した。
3. 糖類からのヒドロキシルメチルフルフラール (HMF) の高収率製造を目的に、ルイス酸点及びブレンステッド酸点の両方を有する固体触媒として、金属イオン担持したイオン交換樹脂を開発した。さらに、HMFを生成後即時に油相へ抽出する方法を提案し、170 ℃、60 minの条件で、53.2 %の高収率を実現した。
4. イオン液体のバイオマス溶解性能に着目し、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムフォスフォネート処理によって可溶化したセルロース水溶液を水熱処理した結果、150 ℃、1 hというこれまでにない低温で91.0 %を還元糖へ、220 ℃での水熱酸処理で60.7 %の高収率でレブリン酸へ転換することに成功し、セルロース溶解の効果を確認した。
5. リグニンの有効利用法として、木質バイオマスを220 ℃のアセトン水溶液で抽出したリグニン溶液を300 ℃で水熱分解して低分子化する方法を提案し、リグニンの大半を分子量1000以下の低軟化点を有する成分へと転換できることを見出した。得られた成分は、リグニン樹脂として均一硬化されることを確認し、本法の有効性を明らかにした。

以上、本論文は、構造緩和と水熱分解の組み合わせによって、これまで困難とされてきたバイオマスの選択的熱化学変換を行う種々の方法を提案し、その有効性を実験及びメカニズム考察から明らかにするなど、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成27年1月27日、論文内容とそれに関連した事項についての試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。